



TITLE:

湿式製錬におけるニッケルとコバルトの新しい相互分離法(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

白山, 栄

CITATION:

白山, 栄. 湿式製錬におけるニッケルとコバルトの新しい相互分離法. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18985>

RIGHT:

京都大学	博士（材料工学）	氏名	白山 栄
論文題目	湿式製錬におけるニッケルとコバルトの新しい相互分離法		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、酸化鉱石を原料とするニッケルの湿式製錬プロセスにおいて、水溶液中からのニッケル(Ni)とコバルト(Co)の相互分離法について新しい方法を考案し、実験的に有効性を検証した結果をまとめたものであって、5章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、Niの主な製錬方法についてまとめ、NiとCoの相互分離法の開発の重要性を述べるとともに、本研究の位置づけと目的の設定を行っている。</p> <p>第2章では酸性水溶液からのNiの選択還元によるNiとCoの分離プロセスを提案し、水素(H)、ヒドラジン(N₂H₄)、次亜リン酸ナトリウム(NaH₂PO₂)を還元剤とした水溶液中のNi、Coおよびその他の金属イオンの還元反応について熱力学的に考察を行った上で、実験的に調査を行った。熱力学的検討ではNiとCo弱酸性領域においていずれも還元されると予想されるが、実際の反応は反応速度の影響が大きいとされている。実際にpHを4.8程度に固定して行った実験結果からは、1 atmのH₂およびN₂H₄は還元剤として有効に働かず、NaH₂PO₂のみがNiイオンを還元できることを示した。90℃における反応では反応速度が大きく影響することが分かったため、さらにNaH₂PO₂によるNiおよびCoの還元挙動を個別に調査し、その差異を確認した。その結果、Niの還元速度に比べて、Coの還元速度は極めて小さく、水溶液中の混成電位がCoイオンの酸化還元電位を下回った場合であっても、Coイオンの還元反応は進行しないことが確認された。以上の実験結果から、0.1 mol L⁻¹ NiSO₄および0.01 mol L⁻¹ CoSO₄の混合水溶液について、還元速度の差異を利用してNiのみを選択的に還元し、Ni-P合金相として濃縮することを実験的に確認した。析出したNi-Pはアモルファスであり、このような準安定相の形成がNiの選択的な還元に寄与していることが示唆された。本研究で行った実験では還元剤由来の不純物であるPが残ることが分かった。しかし、粉末状の金属相が得られるため、再溶解工程が容易になるといった効果が期待される。</p> <p>第3章では水溶液同士が液相二相を形成する例として、硫酸(H₂SO₄)/ポリヨウ化水素酸(HI_x)二相系、およびポリエチレングリコール(PEG)/硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)系をとりあげ、各々の系におけるNiイオンとCoイオンの分配について実験的に確認を行った。</p> <p>H₂SO₄/(HI_x)二相系では、NiとCoはともに硫酸相中に分配し、分配挙動には差異がほとんどないことが分かった。H₂SO₄/(HI_x)二相系については現在、HIの熱分解反応による水素の生成プロセスであるISプロセスに関連した研究の他に研究例が少なく、金属イオンの分配を試みた例は筆者の知る限りでは存在しない。I₂の揮発性が高いことから、H₂SO₄/(HI_x)二相系を金属の溶媒抽出に利用するのは困難であると予想できるが、ヨウ素との反応性の差異を利用した物質の分離が可能であると期待される。</p> <p>一方、PEG/Na₂SO₄系においてはCoの抽出剤としてチオシアン酸カリウム(KSCN)を選択し、KSCN濃度1mol L⁻¹、Coイオン濃度0.0015 mol L⁻¹の条件が均一な液相二相</p>			

京都大学	博士 (材料工学)	氏名	白山 栄
<p>の形成に適していることを見出した。混合溶液を用いた分配実験では、分配挙動が単味溶液の実験から予想された値とほぼ一致することを確認した。また、多段抽出による Co の濃縮も原理的に可能であることを実証した。さらに、二相系で得た実験結果をもとに、有機溶媒を加えた液相三相系について調査を行った。リチウムイオン電池(LIB)の正極材料からの金属リサイクルを想定し、抽出剤としてジエチルヘキシルリン酸(D2EHPA)を含むキシレン相をマンガン(Mn)抽出相、KSCN を含む PEG-rich 相を Co 抽出相、Na₂SO₄-rich 相を Ni 抽出相として、三相溶媒抽出による同時分配が原理的に可能であることを実証した。さらに、有機溶媒-水溶液の二相系における Mn の分離挙動との比較を行った結果、三相系では PEG-rich 相に Co が優先的に分配することにより Mn と Co の分離係数が飛躍的に向上していることを確認した。このように、PEG/ Na₂SO₄ 系水溶液二相系の金属製錬・リサイクル分野への利用の可能性が期待できるが、多段抽出の計算予測からは水溶液-水溶液二相系における Co イオンと Ni イオンの分離効率の向上には向けて抽出剤や添加剤の探索が課題であることが示唆された。</p> <p>第 4 章では第 3 章において観察された PEG-rich 相のゲル化に着目し、これを利用した新しい Co 回収プロセスの提案とその有効性の検証を行った。Co イオン濃度が 0.1 mol L⁻¹ 程度と、比較的高い場合に得られるゲル相の組成分析の結果から、ゲル相は K₂[Co(NCS)₄](PEG)_n のような組成式であらわされる化合物である可能性が高いことが分かった。また、比較実験として、ポリウレタンフォームへの Co(NCS)₄²⁻錯体の吸着実験を行い、ゲル相の組成分析結果から推定される Co 回収量と比較した。その結果、単位体積当たりで比較すると、ゲル相中に回収される Co の物質量はポリウレタンフォームへの吸着量と比較して 2 桁程度大きいことが分かった。さらに、回収したゲルから溶媒抽出により Co を抽出し、SCN⁻と Co を分離可能であることを実証した。なお、この時 PEG のキシレン相中への溶解は無視でき、SCN⁻と同時に PEG も分離回収できることを実験的に確認した。本手法は Co(NCS)₄²⁻錯体のゲル化を利用して希薄水溶液中から Co イオンを効率よく回収するプロセスとしての利用が期待される。</p> <p>第 5 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

酸化鉱石を原料とするニッケルの湿式製錬プロセスにおいて、水溶液中からのニッケルとコバルトの相互分離法について新しい方法を考案し、実験的に有効性を検証した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 次亜リン酸を還元剤として用い、酸性水溶液中における Ni と Co の還元速度の差異を利用した Ni の選択的な還元、および Co からの分離が可能であることを実証した。還元反応により Ni-P 合金がアモルファスな準安定相として析出することが、Ni と Co の還元速度の差異に寄与していることが示唆された。
2. PEG/ Na₂SO₄ 系の水溶液二相系を用いて、水溶液二相系を Ni と Co の溶媒抽出に適用する際の抽出条件を決定し、Ni に対する Co の分離係数が約 40 であることを確認した。また、有機溶媒相を第三相として加えた液相三相平衡において、Mn、Co、Ni の三元素同時分配を行って全く新しいタイプの溶媒抽出工程の可能性を示した。三相溶媒抽出において得られた実験結果からは、Co 抽出相としての PEG-rich 相の存在が、有機溶媒相への Mn の分離効率の向上に大きく寄与することを確認した。
3. PEG/ Na₂SO₄ 系の水溶液二相系について、種々の条件において水溶液二相系の生成を行い、Co が K₂[Co(NCS)₄](PEG)_n のような組成式で表される化合物としてゲル状の沈殿物を生成する条件を確認した。この K₂[Co(NCS)₄](PEG)_n を Co の濃縮相として、Ni: Co 濃度比が 1: 1 の水溶液から Ni をほとんど含まないゲル相が回収されることを示した。ゲル相の析出と、溶媒抽出を組み合わせたプロセスにより、ゲル相中の Co と PEG および SCN⁻を分離することが可能であり、希薄水溶液からの Co の高効率な回収プロセスとしての有効性を示した。

以上、本研究では湿式製錬における Ni と Co の新しい相互分離法をテーマに、三つの新しい相互分離手法を提案し、基礎的な実験によってその有効性を確認した。本研究で検討したプロセスは、分離効率、採算性の面で実用に向けて解決すべき課題は多いが、より環境適合性の高いプロセスの開発に向けて検討に値する工程であると考えられ、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。